

# Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.

Von

**W. Nernst.**

Mit einer Figur.

Vorgelegt in der Sitzung am 23. Dezember 1905.

Für die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärmeentwicklung bei chemischen Prozessen glaubte bekanntlich Berthelot eine sehr einfache Lösung gefunden zu haben, indem er beide Größen einander gleichsetzte.

Damit hängt aufs Engste die bereits früher aufgestellte sogenannte Thomson'sche Regel zusammen, wonach die von einem galvanischen Elemente gelieferte elektrische Arbeit der Wärmeentwicklung des stromliefernden Prozesses gleich sein sollte<sup>1)</sup>.

Nachdem man aber zur Bestimmung der chemischen Energie, d. h. der maximalen Arbeit, die von einem chemischen Prozesse geleistet werden kann, zwei Wege aufgefunden hatte, indem man obige Größe einmal aus dem chemischen Gleichgewichte, sodann auch aus der elektromotorischen Kraft reversibler galvanischer Elemente abzuleiten gelernt hatte, da zeigte sich, daß keineswegs jene maximale Arbeit mit der thermochemisch bestimmten Wärmetonung zusammenfällt.

Besonders klar hat dies Helmholtz ausgesprochen, der übrigens bereits vor Berthelot zunächst die Vermutung aufgestellt hatte<sup>2)</sup>, daß die elektromotorische Kraft durch die Wärmetonung gegeben sei (sogen. Regel von Thomson) und der dann später (1882)

1) Vergl. hierzu z. B. Nernst, Theoret. Chemie, vierte Aufl., S. 668 u. 691.

2) Gesetz von der Erhaltung der Kraft. 1847.

die durch die mechanische Wärmetheorie gegebene Beziehung zwischen beiden Größen scharf formuliert hat<sup>1)</sup>).

Hiernach gilt für die maximale Arbeit  $A$  und die Änderung der gesamten Energie  $U$  folgende Beziehung

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT},$$

worin  $T$  die absolute Temperatur bedeutet. Nur wenn  $A$  unabhängig von der Temperatur wäre, so würde bei allen Temperaturen

$$(2) \quad A = U$$

sein und es würde zugleich auch  $U$  von der Temperatur unabhängig sein müssen. Die letztere Forderung würde für die spezifischen Wärmen der an einer Reaktion sich beteiligenden Substanzen gewisse Beziehungen mit sich bringen, die eben in der Regel nicht erfüllt sind.

Zugleich sieht man aber auch, daß eine Berechnung von  $A$  aus  $U$  nicht möglich ist; denn wenn etwa

$$A = f(T)$$

eine Lösung der Gleichung (1) wäre, so ist

$$A = f(T) + BT,$$

worin  $B$  eine beliebige Konstante bedeutet, ebenfalls eine Lösung der Differentialgleichung (1).

Demgemäß finden wir denn auch, daß bei der Behandlung chemischer Prozesse vom Standpunkte der beiden Wärmesätze das in Rede stehende Problem ungelöst bleibt, indem in den betreffenden Gleichungen nicht näher bestimmte Integrationskonstanten auftreten; ohne Hinzufügung neuer Annahmen lediglich mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie läßt sich die Beziehung zwischen  $A$  und  $U$  nicht gewinnen. Aber eine naheliegende Betrachtung dürfte auf einem einfachen Wege zu einer neuen Hypothese führen und das bisherige Beobachtungsmaterial scheint, wie ich weiter unten ausführlich darlegen möchte, die Zulässigkeit jener Hypothese zu bestätigen. Bevor wir aber dazu übergehen, sei kurz an die wichtigsten Formeln der chemischen Thermodynamik erinnert.

Wir wollen im Folgenden uns zunächst auf gasförmige Systeme beschränken. Wie ich nämlich gezeigt zu haben glaube,

---

1) Ges. Abhandl. Bd. II, S. 958, (1882).

sind es gerade die chemischen Gleichgewichte in homogener Phase, die für das Wesen der chemischen Prozesse besonders charakteristisch sind<sup>1)</sup>.

Denn die Frage, ob z. B. feste Stoffe neben der homogenen Phase koexistieren, ist lediglich eine Frage ihrer Dampfspannung oder Löslichkeit und steht daher mit dem eigentlichen chemischen Prozesse nur in lockerem Zusammenhang. Die Frage ferner, wie sich das Gleichgewicht in zwei koexistierenden homogenen (flüssigen oder gasförmigen) Phasen einstellt, ist durch die Größe der Teilungscoefficienten der reagierenden Molekülgattungen beantwortet.

Wenn wir also im Folgenden die Aufgabe zu lösen suchen, ob sich chemische Gleichgewichte lediglich aus calorischen Daten berechnen lassen, so können wir uns dabei, wenigstens zunächst, auf Gleichgewichte in homogener Phase beschränken und zwar wählen wir als solche die gasförmige Phase.

Bezeichnen wir also mit

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \dots$$

das Schema einer chemischen Reaktion (z. B.  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ), so gilt für die Gleichgewichtskonzentrationen  $c$  folgende Beziehung

$$(3) \quad K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}{c'_1^{\nu'_1} \dots},$$

worin  $K$  die Konstante des Gesetzes der chemischen Massenwirkung bedeutet. Wir wollen nun im Folgenden der besseren Uebersicht halber die Reaktionsformel stets so schreiben, daß die Reaktionen im Sinne von links nach rechts unter Entwicklung von Wärme verlaufen. Bedeutet  $Q$  diese Wärmeentwicklung, so liefert der zweite Wärmesatz in der von van't Hoff benutzten Fassung

$$(4) \quad Q = RT \frac{d \ln K}{dT}$$

(Gleichung der Reaktionsisochore).

Nun lehrt die Erfahrung, daß die Wärmetonung chemischer Prozesse sich mit der Temperatur nicht sehr stark ändert: wir setzen daher

$$(5) \quad Q = Q_0 + T \Sigma \nu \alpha + T^2 \Sigma \nu \beta + \dots$$

worin also  $Q_0$  die Wärmeentwicklung beim absoluten Nullpunkte

1) Vgl. meine Theoret. Chemie, S. 470 u. 489.

der Temperatur bedeutet. Die Werte von  $\alpha, \beta \dots$  sind den einzelnen reagierenden Stoffen eigentümliche Coefficienten und zwar ist nach dem ersten Wärmesatz

$$(6) \quad \frac{dQ}{dT} = \Sigma v C_v = \Sigma v \alpha + 2T \Sigma v \beta + \dots,$$

worin  $C_v$  die Molekularwärmen bei konstantem Volumen bedeuten.

Die Frage allerdings, ob sich die spezifischen Wärmen vom absoluten Nullpunkte an durch eine nach ganzen Potenzen von  $T$  fortschreitende Reihe ausdrücken lassen und ob nicht insbesondere dafür besser späterhin eine andersartige Temperaturfunktion eingesetzt werden wird, scheint mir noch offen zu bleiben. Zur Zeit fehlt es offenbar an hinreichenden Beobachtungsmaterial, sodaß man wohl nicht umhin kann, zunächst die beiden einfachsten Ansätze (5) und (6) zu machen. Uebrigens spielen in Gleichung (5) die spezifischen Wärmen in der Regel immerhin nur die Rolle von Korrektionsgrößen.

Gleichung (4) und (5) liefern durch Integration die Gleichung

$$(7) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma v \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma v \beta}{R} T + \dots + J;$$

darin bedeutet  $J$  die schon oben erwähnte, zunächst völlig unbestimmte Integrationskonstante.

Schließlich sei noch an den Fall des Gleichgewichts zwischen Dampf und fester oder flüssiger Phase (Verdampfung oder Sublimation) erinnert; hier gelten analog der Reihe nach die entsprechenden Formeln:

$$(5a) \quad \lambda - RT = \lambda_0 + T(\alpha - \alpha_0) + T^2(\beta - \beta_0) + \dots$$

$$(6a) \quad C_v - c_0 = \alpha - \alpha_0 + 2T(\beta - \beta_0) + \dots$$

$$(7a) \quad \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \dots + i.$$

In den vorstehenden Formeln bedeutet also  $\xi$  die Gleichgewichtskonzentration,  $\lambda - RT$  die wegen der äußeren Arbeit korrigierte Kondensationswärme und  $\lambda_0$  die Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt;  $i$  ist eine jeder Substanz eigentümliche Integrationskonstante.  $C_v$  ist wiederum die Molekularwärme des Gases,  $c_0$  diejenige der flüssigen oder festen Substanz bei der Temperatur  $T$ .

### 1. Ermittlung der Integrationskonstante für gasförmige Systeme.

Obwohl, wie bereits oben erwähnt, die Größen  $A$  und  $U$  im Allgemeinen nicht einander gleich sind, so ist es doch sehr auffällig, daß, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, in der Regel der Unterschied beider Größen innerhalb mäßiger Grenzen bleibt. Freilich sind bei diesem Vergleich Gase und verdünnte Lösungen auszuschalten, weil bei diesem bekanntlich  $Q$ , nicht aber  $A$  von der Konzentration unabhängig ist. Schon lange war mir nun in dieser Hinsicht aufgefallen, daß bei galvanischen Kombinationen, bei welchen in der Gleichung des stromliefernden chemischen Prozesses nur feste Körper und sehr konzentrierte Lösungen vorkommen, die Unterschiede zwischen  $A$  und  $U$  auffällig klein sind; ferner sei auch an das Verhalten der sogenannten idealen konzentrierten Lösungen<sup>1)</sup> erinnert. So drängte sich die Annahme auf, daß in solchen Fällen in der nächsten Nähe des absoluten Nullpunktes ein völliges Zusammenfallen beider Größen stattfindet, und es würde als Grenzgesetz

$$(8) \quad \lim_{dT} \frac{dA}{dT} = \lim_{dT} \frac{dQ}{dT} \quad \text{für } T = 0$$

sich ergeben.

Betrachten wir also eine Reaktion zwischen lauter festen oder flüssigen, in reinem Zustande befindlichen Substanzen, also etwa, um die Sache durch ein Beispiel zu veranschaulichen, die Bildung festen oder flüssigen (unterkühlten) Wassers aus reinem festen oder flüssigen Sauerstoff und Wasserstoff. Wir denken uns in bekannter Weise die Wasserbildung isotherm und reversibel vollzogen, indem wir Wasserstoff und Sauerstoff in einen Raum, in welchem chemisches Gleichgewicht herrscht, hineindestillieren und gleichzeitig das gebildete Wasser isotherm und reversibel zum festen oder flüssigen Wasser hinüberdestillieren. Bedeuten dann, wie oben,  $\xi$  die Sättigungskonzentrationen der einzelnen reagierenden Komponenten und  $K$  die Gleichgewichtskonstante bei der betreffenden Temperatur, bezogen natürlich auf ein homogenes gasförmiges System, nämlich auf den Gleichgewichtsraum, so wird in bekannter Weise<sup>2)</sup>

$$(9) \quad A = RT(\Sigma v \ln \xi - \ln K),$$

1) Nernst, Wied. Ann. 53, 57 (1894).

2) Vgl. z. B. meine Theoret. Chemie, S. 630 ff.

während andererseits, wenn ebenso, wie oben,  $Q$  die Wärmetönung im homogenen gasförmigen System und  $\lambda$  die gewöhnliche,  $\lambda - RT$  somit die wegen Arbeitsleistung korrigierte Verdampfungswärme bedeutet.

$$U = Q - \Sigma v(\lambda - RT)$$

oder nach (5) und (5a)

$$(10) \quad U = Q_0 - \Sigma v(\lambda_0 - \alpha_0 T - \beta_0 T^2)$$

wird. Setzen wir ferner in Gleichung (9) die betreffenden Werte aus Gleichung (7) und (7a) ein und differentiieren, so folgt

$$(11) \quad -\frac{dA}{dT} = \Sigma v\alpha_0 + \Sigma v\alpha_0 \ln T + R(J - \Sigma vi) + 2T\Sigma v\beta_0,$$

während andererseits durch Differentiation von Gleichung (10)

$$(12) \quad \frac{dU}{dT} = \Sigma v\alpha_0 + 2T\Sigma v\beta_0,$$

sich ergiebt. Vergleichen wir nunmehr (11) und (12) einerseits mit (1) und (8) andererseits, so ergeben sich folgende, wie mir scheint, bemerkenswerte und vielleicht in mancher Hinsicht überraschende Resultate. Damit nämlich  $A$  und  $U$  zum gleichen bestimmten Grenzwert beim absoluten Nullpunkt der Temperatur konvergieren, darf offenbar das Glied  $\Sigma v\alpha_0 \ln T$  nicht unendlich groß oder auch nur unbestimmt werden, d. h. es muß

$$(13) \quad \Sigma v\alpha_0 = 0$$

und gleichzeitig auch

$$\ln T \cdot \Sigma v\alpha_0 = 0$$

sein; die Regel von Kopp, daß die Molekularwärmnen additiv sind, würde also streng beim absoluten Nullpunkte gelten, und zwar sowohl für flüssige (amorphe) wie feste Körper.

Sodann ergiebt sich als weitere Folgerung aus (12) und (13), daß beim absoluten Nullpunkte  $\frac{dU}{dT}$  gegen Null konvergiert und da nach

(8) das Gleiche dementsprechend für  $\frac{dA}{dT}$  gelten muß, so folgt

$$(14) \quad J = \Sigma vi,$$

womit die gestellte Aufgabe gelöst ist. Denn die zunächst völlig unbestimmte Integrationskonstante  $J$  ist dadurch auf eine Summe von Integrationskonstanten  $i$  zurückgeführt, die jeder einzelnen Substanz eigentlich sind und durch an jeder einzelnen Substanz auszuführende Messungen ermittelt werden können.

Schließlich erhalten wir noch die beiden Gleichungen

$$\frac{dA}{dT} = -2T\Sigma\nu\beta_0, \quad \frac{dU}{dT} = +2T\Sigma\nu\beta_0,$$

die nicht nur die Konvergenz von  $\frac{dA}{dT}$  und  $\frac{dU}{dT}$  zum Werte Null für  $T = 0$  zum Ausdruck bringen, sondern gleichzeitig auch auf einen symmetrischen Verlauf von  $A$  und  $U$  in nächster Nähe des absoluten Nullpunktes hindeuten.

Bei dieser Betrachtung sind in (5) und (5a) höhere Glieder als  $T^2$  fortgelassen, aber man sieht sofort, daß ihre Berücksichtigung hier gar nichts ändert. Auch im Folgenden werden wir übrigens mangels hinreichender Beobachtungen die höheren Glieder außer Acht lassen müssen.

Die Richtigkeit unserer Fundamentalhypothese vorausgesetzt liefert uns obige Betrachtung also die prinzipielle Lösung des hier behandelten Problems; ehe wir jedoch zur Besprechung des Versuches einer praktischen Lösung, nämlich zur Ermittelung der Integrationskonstanten  $i$ , übergehen, möchte ich noch folgende historische Bemerkungen einschalten.

Daß eine kinetische Behandlung der Gasgleichgewichte im Prinzip über die Wärmesätze hinauszuführen im Stande ist, hat Boltzmann<sup>1)</sup> betont, doch haben sich neue praktisch verwendbare Resultate auf diesem Wege bisher nicht ergeben.

Nach Abschluß der obigen Rechnung fand ich in dem Werke von Le Chatelier „Les équilibres chimiques“ (1888) bei Besprechung einer der Differentialgleichung (7) analogen Formel folgende Bemerkung (S. 184):

„Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Integrationskonstante, wie die andern Koeffizienten der Differentialgleichung, eine bestimmte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften der reagierenden Substanzen ist. Die Bestimmung der Natur der Funktion würde zur völligen Kenntnis der Gesetze des Gleichgewichts führen. Sie würde unabhängig von neuen experimentellen Daten die vollständigen Gleichgewichtsbedingungen a priori bestimmen, welche einer bestimmten chemischen Reaktion entsprechen; bis jetzt hat man die genaue Natur dieser Konstante noch nicht bestimmen können.“

Mit diesen Worten hat der berühmte französische Chemiker nicht nur das hier behandelte Problem aufs Schärfste formuliert, sondern wohl auch (vergl. besonders auch S. 204) den Weg zur

---

1) Wied. Ann. 22, 64 (1882).

Lösung desselben geahnt. Ich meinerseits möchte noch hinzufügen, daß das neue von mir benutzte Wärmetheorem, das, wie ich gezeigt zu haben glaube, zu einer Lösung des Problems führt, auch auf andern Gebieten vielleicht sich fruchtbar erweisen wird.

Ferner möchte ich erwähnen, daß Haber in seinem kürzlich erschienenen sehr bemerkenswerten Werke „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ ebenfalls das hier behandelte Problem deutlich formuliert und, wenigstens für einzelne Fälle, den Versuch einer Lösung gemacht hat. Doch scheinen mir seine Ausführungen in wesentlichen Punkten von den meinigen verschieden zu sein; insbesondere ist nach meinen Formeln die Integrationskonstante nicht etwa für Gasreaktionen, die ohne Änderung der Molekülzahl verlaufen, notwendig gleich Null, wie es Haber vermutet.

## 2. Ueber die Berechnung von Dampfdruckkurven.

In diesem Kapitel soll die Berechnung der Zahlenwerte der Integrationskonstante  $i$  behandelt werden. Gleichung (7a) lautete

$$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \dots + i;$$

führen wir, was für die Berechnung bequemer sein wird, anstatt der Sättigungskonzentration  $\xi$  den Dampfdruck  $p$  im Sinne der Formel

$$p = \xi RT$$

ein, so wird

$$(15) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + i + \ln R.$$

Es lag nun nahe, zur Berechnung der Dampfdruckkurven das Theorem der übereinstimmenden Zustände heranzuziehen, wonach, wenn wir kritischen Druck und Temperatur mit  $\pi$  und  $\tau$  bezeichnen,

$$\frac{p}{\pi} = f\left(\frac{T}{\tau}\right)$$

sein müßte, worin  $f\left(\frac{T}{\tau}\right)$  eine von der Natur der betreffenden Substanz unabhängige Temperaturfunktion bedeutet. Van der Waals<sup>1)</sup> hat für diese Temperaturfunktion als empirische Näherungsgleichung folgende spezielle Form benutzt:

---

1) Continuität etc. S. 147.

$$(16) \quad \log \frac{\pi}{p} = a \left( \frac{\tau}{T} - 1 \right)$$

oder

$$(16a) \quad \log p = -a \frac{\tau}{T} + a + \log \pi.$$

Hierin soll  $a$  einen für alle Substanzen gleichen Wert besitzen, der zu etwa 3,0 von ihm gefunden wurde.

Die Formel (16) giebt nun in der Tat mit einer bei ihrer großen Einfachheit bemerkenswerten Annäherung die Dampfdruckmessungen bis zum kritischen Punkte wieder; doch fand ich  $a$  stark mit der Natur der betreffenden Substanz veränderlich, wie folgende kleine Tabelle zeigt, in welcher die bei Benutzung gewöhnlicher Logarithmen erhaltener  $a$ -Werte verzeichnet sind:

Tabelle 1.

Wasserstoff	1,83	Chloroform	3,00
Argon	2,17	Aether	3,15
Stickstoff	2,45	Propylacetat	3,49
Sauerstoff	2,53	Aethylalkohol	4,05.
Schwefelkohlenstoff	2,63		

Die vorstehend aufgeführten Werte sind Messungen aus dem Gebiete etwa

$$\frac{\tau}{T} = 1,5 \text{ bis } 2$$

entnommen. Die Kurvenzeichnung<sup>1)</sup> (Fig. 1) scheint mir geeignet, den Verlauf der Dampfdruckkurven für die verschiedenen Substanzen sehr gut zum Ausdruck zu bringen; als Abscissen dienen die Werte von  $\frac{\tau}{T} - 1$ , als Ordinate diejenigen von  $\log \frac{\pi}{p}$ ; im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände sollten übereinstimmende Kurven, die natürlich sämtlich im Nullpunkte des Koordinatensystems münden müssen, und im Sinne der speziellen Formel (16) sollte ein und dieselbe gerade Linie resultieren. Die Figur läßt, wie schon bemerkt, erkennen, daß der Verlauf der Kurven in der Tat ziemlich nahe gradlinig ist; ein Zusammenfallen der verschiedenen Kurven findet aber nicht nur nicht statt, es ist vielmehr eine so bedeutende Divergenz vorhanden, daß dadurch die An-

1) Die Dampfdrücke für H<sub>2</sub>, A, Kr, O<sub>2</sub> sind dem Werke von M. W. Travers (Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig 1905) entnommen; die übrigen nach Landolt-Börnstein, III. Aufl.

wendbarkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände auf die Dampfdruckkurven als unstatthaft erwiesen erscheint, und zwar umso mehr, als sogar sehr leicht sich eine Regel für die Neigung der verschiedenen Kurven ergiebt. Dieselben steigen nämlich offenbar um so stärker an, je höher einerseits das Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist und je mehr Atome im Molekül andererseits vorhanden sind. Im Sinne dieser Regel differieren auch Krypton und Argon sehr merklich, sodaß also hiernach nicht einmal für einatomige Gase Uebereinstimmung stattfindet. Substanzen, die sich im flüssigen Zustande associieren, wie Wasser, Alkohol u. s. w., geben relativ viel stärker geneigte, aber ebenfalls nahe geradlinige Kurven.

Unter solchen Umständen scheint doch hauptsächlich nur die thermodynamische Berechnung der Dampfdruckkurven in Frage zu kommen. Zunächst suchte ich den sehr überraschenden Umstand zu erklären, daß Gleichung (16) wenigstens eine annähernde Uebersicht über den Verlauf der Dampfdruckkurven liefert, wenn man unter  $\alpha$  einen jeder Substanz eigentümlichen Coeffizienten versteht. Vergleichen wir (16a) mit (15), so würde

$$2,302\alpha\tau = \frac{\lambda_0}{R}, \quad \alpha + \log \pi = \frac{i + \ln R}{2,302} = C$$

sein und der Einfluß der Glieder

$$\frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T$$

dürfte nur gering sein. Nun sind aber bei gewöhnlichen Temperaturen die spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf beträchtlich verschieden, indem der erstere Wert immer erheblich höher ist. Wir dürfen daher wohl schließen, daß die Coeffizienten von  $\ln T$  und von  $T$  von entgegengesetzten Vorzeichen sind und so eine teilweise gegenseitige Compensation stattfindet; dies ist aber nur möglich, wenn, zumal wenn wir auch noch berücksichtigen, daß der Temperaturcoefficient der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunktes relativ groß ist und jedenfalls den der Dämpfe beträchtlich übersteigt, der Coefficient von  $\ln T$  positiv, derjenige von  $T$  negativ ist.

In der Tat fand ich durch Probieren, daß sich durch die Gleichungen

$$(17) \quad \log \frac{\pi}{p} = 1,75 \log \frac{\tau}{T} + \alpha' \left[ \left( \frac{\tau}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2,36} \left( 1 - \frac{T}{\tau} \right) \right]$$

oder umgeformt

$$(17a) \quad \log p = -\alpha' \frac{\tau}{T} + 1,75 \log T - \frac{\alpha'}{2,36} \frac{T}{\tau} \\ + \alpha' 1,424 + \log \pi - 1,75 \log \tau$$

eine Kurvenschar für verschiedene Werte von  $\alpha'$  gegeben ist, die mit der experimentell gefundenen (vergl. Fig 1) gut zusammenfällt. Für mittlere Werte von  $\alpha'$  resultiert sehr genau eine gerade Linie, für kleinere Werte werden die Kurven schwach nach unten, für höhere schwach nach oben gekrümmmt, wie es auch die Kurvenzeichnung erkennen läßt. Die Integrationskonstante hat die Form

$$C = (i + \ln R) 2,302 = \alpha' \cdot 1,424 + \log \pi - 1,75 \log \tau;$$

die nachfolgende Tabelle liefert die für eine Anzahl Substanzen berechneten Werte dieser Größe:

Tabelle 2.

	$C$	$\alpha'$		$C$	$\alpha'$
H,	1,23	1,65	CHCl,	1,41	3,12
Ar	0,95	2,15	NH,	2,10	3,24
N,	1,40	2,47	HCl	1,55	2,82
O,	1,54	2,53	H <sub>2</sub> O	2,41	3,53
CO,	1,71	2,94	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1,61	3,32.

In der Gleichung (17a) erscheint 1,75 als Faktor des Gliedes  $\log T$ ; der Vergleich mit Gleichung (15) lehrt, daß hiernach allgemein

$$(18) \quad R + \alpha - \alpha_0 = C_p^o - \alpha_0 = R \cdot 1,75 = 3,5$$

zu setzen wäre. Beim absoluten Nullpunkt würde also allgemein die Molekularwärme eines Gases um 3,5 Calorien größer sein, als diejenige seines festen oder flüssigen Kondensationsproduktes. Dies Resultat wird wohl durch den Verlauf der Dampfdruckkurven einigermaßen wahrscheinlich gemacht; es bedarf aber noch sehr der weiteren Nachprüfung und ich möchte darin zunächst nur eine vorläufige Annahme erblicken. Für sehr wahrscheinlich möchte ich zunächst nur das Resultat ansehen, daß

$$C_p^o - \alpha_0 > 0$$

ist. Eine Bestätigung dafür, daß Gleichung (18) der Wahrheit immerhin nahekommt, giebt folgende Ueberlegung. Für einatomige Gase lehrt die kinetische Gastheorie wohl mit großer Sicherheit, daß bis zu den tiefsten Temperaturen die Gleichung

$$C_p = 5,0$$

gültig bleibt: darnach würde also beim absoluten Nullpunkte die Atomwärme sämtlicher Substanzen im festen Aggregatzustande

$$\alpha_0 = 1,5$$

und allgemein nach Gleichung (13) für  $n$ -atomige Substanzen die Molekularwärme

$$\alpha_0 = n \cdot 1,5$$

sich ergeben<sup>1)</sup>.

Für zweiatomige Gase folgt demgemäß

$$(18a) \quad C_p^o = 2 \cdot 1,5 + 3,5 = 6,5.$$

Nun ist nach Langen<sup>2)</sup> für O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO.

$$C_p = 6,8 + 0,0012 t,$$

woraus für den absoluten Nullpunkt der Temperatur

$$C_p^o = 6,5$$

folgt, was mit Gleichung (18a) völlig übereinstimmt.

Für die dreiatomigen Gase folgt in ganz analoger Weise

$$C_p^o = 3 \cdot 1,5 + 3,5 = 8,0.$$

Extrapolieren wir die Messungen von Holborn und Austin<sup>3)</sup> für Kohlensäure und von Holborn und Henning<sup>4)</sup> für Wasserdampf zum absoluten Nullpunkt, so folgen die Werte

$$C_p^o = 7,3 \text{ für CO}_2; \quad C_p^o = 7,6 \text{ für H}_2\text{O};$$

wohl ebenfalls eine im Hinblick auf die starke Extrapolation genügende Uebereinstimmung mit unserer Formel.

Allgemein folgt für  $n$ -atomige Gase

$$(18b) \quad C_o = 3,5 + n \cdot 1,5;$$

die Beobachtungen von Regnault und E. Wiedemann lassen, wenn auch nach den erwähnten neueren Messungen bezüglich des Temperatureinflusses das Anwachsen der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur weniger rasch zu sein scheint, als diese Forscher gefunden haben, und wenn daher eine Extrapolation bis

1) Damit ist in guter Uebereinstimmung die von Behn (Drudes Ann. 1, 257, 1900) konstatierte Tatsache, daß die Atomwärmen bei niederen Temperaturen stark abnehmen.

2) Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 47 637 (1903).

3) Holborn u. Austin, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. Berlin p. 175 (1905).

4) Holborn u. Hemming, Drudes Ann. 18, 739 (1905).

zum absoluten Nullpunkt nicht zulässig erscheint, doch so viel erkennen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Molekularwärme (mit Ausnahme vielleicht von  $\text{NH}_3$ ) stets etwas größer ist, als dem Werte von Gl. (18b) entspricht. Da ferner die spezifische Wärme der Gase mit der Temperatur wächst, so stehen jedenfalls die erwähnten Messungen wohl nicht mit Gleichung (18b) in Widerspruch.

---

Doch auch Gleichung (17) bez. (17a) erweist sich bei näherer Betrachtung, wenn sie auch in Anbetracht des Umstandes, daß sie außer den kritischen Daten nur eine einzige von der Natur der Substanz abhängige Konstante enthält, wohl ziemlich viel leistet, für eine Extrapolation bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes nicht genau genug. Bei der starken Veränderlichkeit der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten sind zweifellos noch Glieder mit höheren Potenzen von  $T$  zu berücksichtigen und man kann sich leicht überzeugen, daß solche Glieder den Zahlenwert der Integrationskonstante sehr merklich beeinflussen können: außerdem darf nicht vergessen werden, daß, wenn man, um von Gleichung (15) zu Gleichung (17) zu gelangen, den kritischen Punkt als Integrationsgrenze einführt, man sich weit außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gleichung (15) begiebt; denn letztere hat zur Voraussetzung, daß der gesättigte Dampf den Gasgesetzen gehorcht und das Volumen des Dampfes sehr groß gegen das der Flüssigkeit ist. Der Umstand, daß trotzdem eine immerhin annähernd brauchbare Gleichung (18) resultiert, ist jedenfalls auffällig und bedarf der Aufklärung.

Diese gewinnen wir nun, indem wir von der unter den oben erwähnten Voraussetzungen abgeleiteten Gleichung (15) zu der überall streng gültigen Gleichung von Clausius-Clapeyron zurückkehren:

$$(19) \quad \lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v_0).$$

Nun hat Young<sup>1)</sup> gezeigt, daß für die Volumverhältnisse das Theorem der übereinstimmenden Zustände ziemlich gut zutrifft und daß insbesondere für übereinstimmende Drucke das Volumen des gesättigten Dampfes für die von ihm untersuchten Substanzen nahe gleiche Werte annimmt; als eine sehr einfache empirische Funktion finde ich die Gleichung

---

1) Phil. Mag. [5] 34 505 (1892).

$$(19a) \quad p(v - v_0) = RT \left(1 - \frac{p}{\pi}\right).$$

Folgende kleine Tabelle zeigt ihr Gültigkeitsbereich für Fluorbenzol, das von Young als Normalsubstanz benutzt wurde:

Tabelle 3.

$T$	$p$	$v$	$v_0$	$\frac{p(v - v_0)}{T}$	$R \left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$
klein	klein	groß	klein	0,0821	0,0821
367,3	1,316	22,00	0,103	0,0786	0,0796
435,0	6,580	4,634	0,115	0,0684	0,0700
473,6	13,16	2,265	0,125	0,0593	0,0579
519,7	26,32	1,009	0,145	0,0438	0,0337
550,0	39,5	0,516	0,179	0,0242	0,0094
559,6	44,6	0,270	0,270	0,000	0,000

Die Formel (19a) dürfte also, die allgemeine Gültigkeit des oben angeführten Satzes von Young vorausgesetzt, bis zu ziemlich hohen Drucken allgemein brauchbar sein.

Andererseits läßt sich die Verdampfungswärme durch folgende Formel ausdrücken:

$$(20) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right);$$

eine experimentelle Prüfung derselben wird weiter unten mitgeteilt werden; führen wir (19a) und (20) in Gleichung (19) ein, so folgt

$$(21) \quad \lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2 = RT^2 \frac{d \ln p}{dT},$$

deren Integration

$$(22) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i + \ln R$$

liefert. Da nun (19a) und (20), wenn auch vielleicht nicht bis zum kritischen Punkte, so doch jedenfalls bis ziemlich weit in seine Nähe zutreffen, so wird es erklärlich, daß bei Integration von (15) bis zum kritischen Punkt als Integrationsgrenze eine immerhin nicht unbrauchbare Formel resultiert.

So gelangen wir denn schließlich offenbar zu einer besseren Annäherung, als die Gleichungen (17) bzw. (17a) bieten, indem wir Gleichung (22) zu Grunde legen, jedoch als Integrationskonstante einen beliebigen Punkt der Dampfdruckkurve, dessen Ordinaten  $p_1$  und  $T_1$  sein mögen, einführen. Ist  $\frac{p}{\pi}$  gegen 1 zu vernachlässigen, so sind wir in dem Gebiete, in welchem Gleichung (19a) in die gewöhnliche Gasgleichung übergeht. Ferner können wir für Gleichung (21) in Gebieten, in denen  $\frac{p}{\pi}$  nur ein kleiner Bruchteil von 1 beträgt, auch schreiben

$$(23) \quad \lambda = \lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2 - \lambda_0 \frac{p}{\pi}.$$

Differenziation der letzten Gleichung liefert

$$(24) \quad \frac{d\lambda}{dT} = 3,5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT},$$

oder, da wir für das Korrektionsglied  $\frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT}$  mit hinreichender Annäherung auch schreiben können  $\frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda \lambda_0}{RT^2} \frac{p}{\pi}$ , so wird auch

$$(25) \quad \frac{d\lambda}{dT} = 3,5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda \lambda_0}{RT^2} \frac{p}{\pi}.$$

Wir finden so zur Berechnung des Coefficienten  $\varepsilon$ , indem wir für  $T$  und  $p$  die speziellen Werte  $T_1$  und  $p_1$  einführen

$$(26) \quad \varepsilon = \frac{1}{2T_1} \left( 3,5 - \frac{d\lambda}{dT} + \frac{\lambda_0 \lambda}{RT_1^2} \frac{p_1}{\pi} \right);$$

darin ist allerdings  $\lambda_0$  zunächst noch unbekannt; da aber der Einfluß des letzten Gliedes meistens nur klein ist, so berechnet man zunächst  $\varepsilon$  mit einem angenäherten Werte von  $\lambda_0$  und ermittelt dann aus (23) einen genaueren Wert für  $\lambda_0$ , der dann zur endgültigen Berechnung von  $\varepsilon$  dient. Am einfachsten wäre es natürlich, wenn man die Werte von  $\lambda_0$  und  $\varepsilon$  aus den Dampfdruckkurven nach Gleichung (22) ableiten könnte; leider sind dieselben aber für diesen Zweck nicht bis zu hinreichend kleinen Drucken bestimmt.

Für die gesuchte Integrationskonstante  $i$  oder einfacher gleich für den im Folgenden benutzten Wert von  $C$  liefert Gleichung (22):

$$(27) \quad C = \frac{i + \ln R}{2,302} = \frac{\lambda_0}{4,571 T_1} - 1,75 \log T_1 + \frac{\epsilon}{4,571} T_1 + \log p_1.$$

Folgende Daten sind also erforderlich:

1) ein Punkt der Dampfdruckkurve  $p_1, T_1$ ;

2) der Wert  $\frac{d\lambda}{dT}$  für  $T = T_1$ ;

3) der Wert der Verdampfungswärme  $\lambda_i$ , welcher der Temperatur  $T_1$  entspricht.

Als ein Beispiel der Berechnungsart von  $C$  sei zunächst das Ammoniak behandelt, worüber wir Dieterici<sup>1)</sup> eine sehr eingehende Untersuchung verdanken. Wir setzen

$$p_1 = 4,21 \text{ Atm.}, T_1 = 273, \lambda_0 = 5265, -\frac{d\lambda}{dT} = 20,2, \pi = 113.$$

Aus Gleichung (20) und (26) folgt dann

$$\epsilon T_1 = 7,6$$

$$\lambda_0 = 6580,$$

und somit aus Gleichung (27)

$$C = 3,28.$$

Eine weitere Kontrolle für den Wert von  $\epsilon$  und für die Zulässigkeit dieser Berechnungsart überhaupt liefert Gl. (20)

$$(20) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right).$$

Setzen wir darin nach Obigem

$$\lambda_0 = 6580, \epsilon = 0,02785, \pi = 113,$$

so wird

Tabelle 3.

$p$	$T$	$\lambda$ ber.	$\lambda$ beob.
4,2	273	(5260)	(5260)
8,5	293	4820	4850
15,5	313	4270	4390
25,8	333	3590	3870
48,3	363	2390	2940

1) Zeitschrift für Kälteindustrie 1904.

Gleichung (20) bewährt sich also ähnlich wie Gleichung (19a) nach Tab. 3 bis zu Drucken von etwa 20 Atm. hinauf. Die unter  $\lambda$  beob. verzeichneten Verdampfungswärmen sind der erwähnten Arbeit von Dieterici entnommen.

Der Wert des Gliedes  $\frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$  beträgt in obigem Beispiel 8,7; somit wird

$$-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi} = 11,5;$$

nun ist andererseits nach (18b) die Molekularwärme des gasförmigen Ammoniaks beim absoluten Nullpunkt 9,5 und da die Molekularwärme des flüssigen Ammoniaks bei  $T = 273$  19,0 beträgt, so wird

$$c_0 - C_p^\circ = 19,0 - 9,5 = 9,5,$$

also von dem Werte von  $-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$  nur wenig verschieden.

Wir ersehen also, daß der Einfluß des Gliedes  $\frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$  sehr weitgehend durch die Abnahme der Molekularwärme des gesättigten Dampfes kompensiert wird; wahrscheinlich gilt dies allgemein und jedenfalls dürfen wir wohl bei kleinen Drucken und demgemäß niederen Temperaturen, in denen einerseits der Einfluß des obigen Gliedes klein wird und andererseits die Beziehung

$$-\frac{d\lambda}{dT} = c_0 - C_p^\circ$$

ohnehin immer genauer gelten muß, mit der einfachen Formel

$$-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1} \frac{p}{\pi} = c_0 - C_p^\circ$$

rechnen. Sicherlich wird dies Verfahren zur Zeit in der Regel genauer sein, als eine Benutzung der aus kalorischen Messungen abgeleiteten und offenbar meist sehr unsicheren Werte von  $\frac{d\lambda}{dT}$ .

Bedeutet  $n$  die Anzahl der Atome, die in einem Molekül des Dampfes enthalten sind, so ist nach Gleichung (18b)

$$C_p^\circ = 3,5 + n \cdot 1,5$$

und somit wird Gleichung (26)

$$(26a) \quad s T_1 = \frac{1}{2} (c_0 - n \cdot 1,5);$$

ferner ist nach (20)

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}} + T_1 \left( \frac{c_0 - n \cdot 1,5}{2} - 3,5 \right)$$

und somit wird nach (27)

$$(27a) \quad C = \frac{1}{4,571} \left( \frac{\lambda_1}{\left( 1 - \frac{p_1}{\pi} \right)} T_1 + c_0 - n \cdot 1,5 - 3,5 \right) \\ + \log p_1 - 1,75 \log T_1;$$

zu beachten ist jedoch, daß möglicherweise diese Formel sich auf Werte von  $p_1$  und  $T_1$  beschränkt, in denen der gesättigte Dampf nur mäßige Abweichungen von den Gasgesetzen aufweist.

Aus den Gleichungen (20) und (22) läßt sich durch eine einfache Rechnung die Formel

$$(28) \quad \frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

ableiten, worin die beiden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  nur so weit verschieden sein dürfen, daß das arithmetische und geometrische Mittel praktisch zusammenfällt; der Wert von  $\lambda$  bezieht sich dann auf diesen gemeinsamen Mittelwert. In der folgenden Tabelle sind die Verdampfungswärmen für eine Anzahl Substanzen berechnet.

(Tabelle siehe Seite 19.)

In der 4. Columne sind die Werte  $T_0$  des Siedepunktes in absoluter Zählung verzeichnet, in der 5. die Werte der Verdampfungswärmen  $\lambda'$  für die gleiche Temperatur. Wie ein Vergleich mit den in der 6. Columne unter  $\lambda'$  beob. verzeichneten Werten<sup>1)</sup> lehrt, ist hinreichende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung vorhanden. Die nach Formel (28) berechneten Werte dürften übrigens genauer sein, als die beobachteten, und sind im Folgenden daher stets benutzt.

Eine sehr auffällige Beziehung läßt die letzte Columne erkennen, in welcher die Werte von  $\frac{\lambda'}{T_0}$ , der sogenannten „Trouton-

1) Für  $N_2$  und  $O_2$ , nach H. Alt, Abh. d. Bayr. Acad. d. Wiss. II. Kl. 22 (1905); die übrigen Werte nach Landolt-Bornstein.

Tabelle 5.

Substanz	$\frac{T_1 + T_2}{2}$	$\frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}}$	$T_o$	$\lambda'$	$\lambda'$ beob.	$\frac{\lambda'}{T_o}$	$8,5 \log T_o$
Wasserstoff	20,4 18,1	229 234	20,4	213	—	10,4	11,1
Stickstoff	76,7 73,9	1428 1446	77,5	1386	1334	17,9	16,1
Argon	87,1	1445	87	1418	—	16,3	16,5
Sauerstoff	90,1 88,6	1692 1719	90,6	1660	1629	18,3	16,7
Chlorwasserstoff	190	3542	190	3500	—	18,4	19,4
Schwefelwasserstoff	213	4620	213	4580	—	21,5	19,8
Schwefelkohlenstoff	273 318	6766 6580	319	6490	6384	20,4	21,2
Aether	273 308	7088 6626	307	6440	6660	21,0	21,3
Benzol	353	7640	353	7490	7254	21,2	21,7
Propylacetat	373	8570	375	8310	8000	22,2	21,8
Anilin	455	10740	457	10540,	—	23,1	22,6.

schen Konstanten“ berechnet sind. Dieselben sind aber keineswegs konstant, sondern steigen sehr merklich und regelmäßig mit dem Werte von  $T_o$  an. Dies Ansteigen erfolgt etwa log.  $T_o$  proportional; es zeigen die in der letzten Column bezeichneten Werte des Ausdrückes  $8,5 \log T_o$  eine recht gute Uebereinstimmung mit dem Werte von  $\frac{\lambda'}{T_o}$ .

Die Regel von Trouton versagt also, wenn man Substanzen von sehr verschiedenen Siedepunkten zum Vergleich heranzieht. Man hat dies meines Wissens bisher nicht bemerkt, offenbar weil man die Regel bisher einerseits nur mit den meistens kaum sehr genau direct bestimmten Verdampfungswärmen prüfte und sich andererseits auf ein Temperaturintervall beschränkte, in welchem in der Tat der Ausdruck  $8,5 \log T_o$  nur wenig (20—22) variierte.

Für die sogenannten assoziierenden Flüssigkeiten ist der Wert von  $\frac{\lambda'}{T_o}$  erheblich höher, als  $8,5 \log T_o$ , wie noch besonders betont sei; es erklärt sich dies nach van't Hoff<sup>1)</sup>) dadurch, daß hier mit dem Vorgange der Verdampfung eine Spaltung von Doppelmolekülen verbunden ist.

1) Vorles. über theoret. Chem. III S. 54 (1903).

Tabelle 6 enthält eine Berechnung der Werte von  $C$  für einige Flüssigkeiten nach Formel (27a): dieselben ergeben sich bei dieser offenbar genaueren Rechnung etwas höher, als sie früher in Tabelle 2 gefunden wurden. Dasselbe gilt für Sauerstoff und Stickstoff, wofür wir die Berechnung unter Benutzung des kürzlich von Alt (l. c.) veröffentlichten Beobachtungsmaterials genau in der gleichen Weise, wie S. 16 für Ammoniak geschehen, durchführen (Tab. 7).

Tabelle 6.

Substanz	$T_1$	$p_1$	$\frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}}$	$c_0$	$C$
Schwefeldioxyd	273	1,53	6000	20,3	3,42
Schwefelkohlenstoff	273	0,168	6766	17,9	3,26
Chloroform	313	0,487	7490	28,3	4,07
Aethyläther	273	0,244	6919	39,1	3,56
Benzol	293	0,099	814?	32,2	3,12
Alkohol	303	0,103	10100	28,5	4,48
Wasser	273	0,0060	10670	18,0	4,26

Tabelle 7.

Substanz	$T_1$	$p_1$	$\frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}}$	$-\frac{d\lambda}{dT}$	$\lambda_0$	$C$
O <sub>2</sub>	78	0,24	1740	6,7	1826	2,20
N <sub>2</sub>	68	0,26	1470	7,7	1572	2,37

Es ist wohl zu hoffen, daß die in den beiden letzten Tabellen verzeichneten Werte für  $C$  wenigstens annähernd richtig sind. Dies wird durch den Umstand bestätigt, daß die Berechnung von  $C$  nach Gleichung (27a), welche für hinreichend kleine Dampfdrucke ohne weiteres auf den festen Aggregatzustand zu übertragen ist, für den festen Zustand ähnliche Werte ergibt, wie Tabelle 8 lehrt; darin ist für Jod die Verdampfungswärme aus den Dampf-

drucken, für die andern beiden Substanzen durch Addition der molekularen Schmelzwärme zur wie oben berechneten Verdampfungswärme gefunden.

Tabelle 8.

Substanz	$T_1$	$p_1$	$\lambda_1$	$c_0$	$C$
Benzol	273	0,0322	10550	24,6	3,22
Wasser	273	0,0060	12110	9,0	3,44
Jod	374	0,065	13940	13,7	4,04

Leider liegt genügendes Beobachtungsmaterial, um Gleichung (27a) auf den festen oder flüssigen Zustand anwenden zu können, für immerhin nur wenige Substanzen vor. Nun liefert aber die wohl recht wahrscheinliche Annahme, daß die in Figur 1 gezeichneten Kurven bis zu beliebig hohen Werten der Abscisse  $(\frac{\tau}{T} - 1)$  ohne gegenseitiges Schneiden<sup>1)</sup> verlaufen, ein Mittel an die Hand, um für alle Substanzen, für welche wir von jenen Kurven auch nur einen Punkt zeichnen können, durch eine Art Interpolation die Werte von  $C$  zu bestimmen. Dies Verfahren vereinfacht sich sehr erheblich durch die auffällige Tatsache, daß die Werte von  $C$  sich um so größer ergeben, je stärker die Kurve der betreffenden Substanz gegen die Abscisse geneigt ist. Die folgende Tabelle zeigt dies in deutlicher Weise; neben den Werten von  $C$  sind die Werte von  $a$  verzeichnet, wie sie sich im Sinne der Gleichung (16) für die verschiedenen Substanzen ergeben, und zwar sind die Werte von  $a$  entsprechend Werten von  $\frac{\tau}{T} = 1,25$  bis 1,40 gewählt. Es schien am Richtigsten, sich hier auf den anfänglichen Verlauf der Kurven zu beschränken, für den offenbar Formel (16) am genauesten zutrifft.

Für diejenigen Substanzen, für welche sich  $C$  anscheinend einigermaßen zuverlässig bestimmen ließ (am unsichersten sind offenbar die Werte für Stickstoff und Sauerstoff) ergibt sich annähernd

$$(29) \quad C = 1.1 a;$$

1) In nächster Nähe des kritischen Punktes, vielleicht nur in Folge von Beobachtungsfehlern, kreuzen sich die Kurven allerdings zuweilen.

Tabelle 9.

	<i>C</i>	<i>a</i>		<i>C</i>	<i>a</i>
N <sub>2</sub>	2,37	2,4	Aether	3,56	3,0
O <sub>2</sub>	2,20	2,6	Chloroform	4,07	2,9
NH <sub>3</sub>	3,28	3,0	Benzol	3,15	2,85
SO <sub>2</sub>	3,42	3,0	Wasser	3,6	3,3
CS <sub>2</sub>	3,26	2,75	Alkohol	4,48	3,7

Tabelle 10 enthält die nach Gleichung (29) berechneten Werte von *C* für eine größere Anzahl von Substanzen, die wir als die zur Zeit wahrscheinlichsten im Folgenden bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte benutzen wollen.

Tabelle 10.

H <sub>2</sub>	2,2	HCl	3,0	NH <sub>3</sub>	3,3	Benzol	3,1
CH <sub>4</sub>	2,5	NO ca.	3,7	H <sub>2</sub> O	3,7	Alkohol	4,1
N <sub>2</sub>	2,6	N <sub>2</sub> O	3,3	CCl <sub>4</sub>	3,1	Aether	3,3
O <sub>2</sub>	2,8	H <sub>2</sub> S	3,0	CHCl <sub>3</sub>	3,2	Aceton	3,7
CO	3,6	SO <sub>2</sub>	3,3			Propylacetat	3,8
Cl <sub>2</sub>	3,0	CO <sub>2</sub>	3,2				
J <sub>2</sub>	4,0	CS <sub>2</sub>	3,1				

Aus obigen Zahlen ist zu schließen, daß für nicht associierende Substanzen *C* ziemlich regelmäßig mit dem Siedepunkt steigt, so daß man darnach ziemlich sicher auch für andere Stoffe *C* wird interpolieren können; associierende Substanzen (Wasser, Alkohol, Aceton, wahrscheinlich NO, vielleicht auch CO) haben merklich höhere Werte, als ihrem Siedepunkt entsprechen würde.

Vermutlich wird es durch systematisch angestellte Beobachtungen, insbesondere durch Ausdehnung der Messungen von Dampfdrücken bis zu möglichst niederen Temperaturen und ferner durch die Bestimmung spezifischer Wärmen innerhalb weiter Intervalle gelingen, die Integrationskonstante oder, wie man sie wohl auch passend bezeichnen kann, „chemische Konstante“ *C* für reine Substanzen hinreichend genau zu bestimmen; bisher ist mir allerdings trotz zahlloser, zum Teil äußerst mühevoller Rechnungen doch nur eine mehr provisorische und jedenfalls der weiteren Prüfung dringend bedürftige Lösung der Frage gegückt. Ebenso ist die Annahme (S. 12), daß *a*, für alle Atome den gleichen Wert von 1,5 besitzt, wenn auch der Wahrheit vielleicht nahe kommend, doch nur eine provisorische.

### 3. Berechnung des chemischen Gleichgewichts in homogenen gasförmigen Systemen.

Zur Berechnung des Gleichgewichts in einem gasförmigen System haben wir die Gleichung (7) und (14) entwickelt, die wir zusammenfassen

$$(30) \quad \log K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu\alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R} T + \Sigma\nu i.$$

Führen wir, ähnlich wie S. 8 geschehen, anstatt der Konzentrationen die Partialdrucke ein und setzen

$$(31) \quad K' = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1'^{\nu'_1} \dots}$$

so wird

$$\ln K' = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu(\alpha + R)}{R} \ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R} T + \Sigma\nu(i + \ln R).$$

Beachten wir ferner, daß nach (18 b)

$$\Sigma\nu(\alpha + R) = \Sigma\nu C_p^\circ = \Sigma\nu 8,5$$

ist und setzen nach (27)

$$C = \frac{i + \ln R}{2,303},$$

so wird schließlich

$$(32) \quad \log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \Sigma\nu 1,75 \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4,571} T + \Sigma\nu C.$$

Zur Bestimmung der Größe  $\beta$  benutzen wir Gleichungen (6) und (18 b), wonach wird

$$C_p = C_p^\circ + 2 T_0 \beta = 3,5 + \alpha_0^\circ + 2 T_0 \beta,$$

wenn  $C_p$  die Molekularwärme bei einer beliebigen Temperatur  $T$  bedeutet, oder

$$(33) \quad \Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu C_p - \Sigma\nu 3,5}{2 T_0}$$

indem nach (13)

$$\Sigma\nu\alpha_0 = 0$$

ist. Schließlich sei noch daran erinnert, daß, wenn wir mit  $Q'$  die Wärmetonung der betreffenden Reaktion bei konstantem Druck bezeichnen, daß dann

$$(34) \quad Q' = Q_0 + \Sigma \nu 3,5 T + \beta T^2$$

wird. Um eine einigermaßen sichere Prüfung unserer Gleichungen an der Erfahrung zu ermöglichen, dürfen nur gut untersuchte Gleichgewichte benutzt werden, für welche außer den thermischen Daten auch die spezifischen Wärmen und die Werte von  $C$  bekannt sind. Die Zahl dieser Beispiele ist nicht groß und ich sah mich fast ausschließlich auf Messungen angewiesen, die in den letzten Jahren von mir oder meinen Schülern ausgeführt worden sind. Es sind dies die Reaktionen

1.  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$
2.  $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$
3.  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NO}$
4.  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$

die im Nachfolgenden zunächst besprochen werden mögen.

1. Dissociation des Wasserdampfes. Wir setzen hier

für  $\text{H}_2\text{O}$   $c_s = 8,02$ , für  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$   $c_s = 6,9$  bei  $T = 450^\circ$

ferner

$$Q' = 116000 \text{ für } T = 373;$$

somit wird

$$Q' = 114600 + 3,5 T + 0,0006 T^2$$

und

$$\log K' = - \frac{25050}{T} + 1,75 \log T + 0,00013 T - 0,2$$

( $\Sigma C = 4,4 + 2,8 - 7,4 = -0,2$ ). Bedeutet  $x$  den (sehr kleinen) Dissociationsgrad bei 1 Atm., so wird

$$K' = \frac{x^2}{2}$$

oder

$$3 \log x = - \frac{25050}{T} + 1,75 \log T + 0,00013 T + 0,1.$$

In folgender Tabelle befinden sich neben den von v. Wartenberg und mir<sup>1)</sup> beobachteten die nach obiger Gleichung berechneten Temperaturen, die dem danebenstehenden Dissociationsgrade entsprechen.

1) Gött. Nachr. 1905, Heft 1.

$100x$	$T$ beob.	$T$ ber.
0,0189	1480	1473
0,181	1802	1760

2. Dissoziation der Kohlensäure. Wir setzen hier für  $\text{CO}_2$   $C_p = 10,05$ , für CO und  $\text{O}_2$   $C_p = 6,9$  bei  $T = 473$ , ferner

$$Q' = 136000 \text{ für } T = 290;$$

somit wird

$$Q' = 135300 + 3,5 T - 0,0030 T^2$$

und

$$\log K' = -\frac{29600}{T} + 1,75 \log T - 0,00066 T + 3,6$$

( $C = 7,2 - 2,8 - 6,4 = 3,6$ ) und genau wie beim Wasserdampf

$$3 \log x = -\frac{29600}{T} + 1,75 \log T - 0,00066 T + 3,9.$$

Den Grad der Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch zeigt folgende Tabelle, die die von v. Wartenberg und mir<sup>1)</sup> gefundenen Werte enthält:

$100x$	$T$ beob.	$T$ ber.
0,00419	1300	1369
0,029	1478	1552

Für Zimmertemperatur ( $T = 290$ ) liefern die obigen Formeln

$$\text{für H}_2\text{O } 100x = 10^{-25,81}$$

$$\text{für CO}_2 \quad 100x = 10^{-29,35}$$

während sich aus den Messungen von v. Wartenberg und mir (l. c.) mit Hülfe des zweiten Wärmesatzes

$$\text{für H}_2\text{O } 100x = 10^{-25,8}$$

$$\text{für CO}_2 \quad 100x = 10^{-29,0}$$

berechnet. Die Zahlen stimmen sehr gut überein; wahrscheinlich sind die rein thermochemisch berechneten Werte bei niederen Temperaturen sogar genauer.

3) Bildung des Stickoxyds. Wir setzen hier mit Strecker<sup>2)</sup>

1) Gött. Nachr. 1905, Heft 1.

2) Wied. Ann. 17 102 (1882).

$$\text{für } N_2 \text{ und } O_2 \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,40 \quad \text{für } NO \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,89$$

und ferner

$$Q' = 43200 \quad \text{für } T = 290;$$

somit wird

$$Q' = 43200 + 0,0004 T^2$$

und

$$\log K' = -\frac{9450}{T} + 0,00008 T + 2,0$$

$$(\Sigma C = 7,4 - 2,6 - 2,8 = 2,0).$$

Die folgende Tabelle enthält die von mir<sup>1)</sup> früher gefundenen Werte neben den aus obiger Formel berechneten; bedeutet  $x$  den Bruchteil Stickoxyd, der sich bei der betreffenden Temperatur aus atmosphärischer Luft bildet, so wird

$$K' = \frac{x^2}{(79,2 - \frac{x}{2})(20,5 - \frac{x}{2})}.$$

$x$	$T$ beob.	$T$ ber.
0,0037	1825	1624
0,01	2205	1898

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist nur annähernd; doch muß betont werden, daß die Dampfspannungskurve des Stickoxyds offenbar mit Unsicherheiten behaftet ist, wie auch Travers (l. c. S. 275) betont, „daß die von Olszewski erhaltenen Werte der Dampfdrucke des Stickoxyds gewissermaßen befremdend seien“. In der That verläuft die Kurve für Stickoxyd, aufgetragen nach dem in Figur 1 benutzten Schema, offenbar ganz unregelmäßig und man kann daraus nur schließen, daß sie steiler als für Sauerstoff und Stickstoff ansteigt und daß daher diese Substanz einen merklich höheren Wert von  $C$  besitzen muß, als jene Gase. Würden wir z. B. anstatt 3,7 den Wert 3,4 für  $C$  einführen, so würde sich in obiger Tabelle anstatt 1898 eine Temperatur von 2162 für  $x = 0,01$  ergeben. Eine Revision der Dampfdruckwerte des Stickoxyds erscheint wünschenswert und wäre wegen des auffallenden Verhaltens dieser Substanz (vergl. S. 22) auch an sich von Interesse.

4) Bildung von Chlorwasserstoff. Die specifischen Wärmen von Wasserstoff und Chlorwasserstoff sind einander prak-

1) Gött. Nachr. 1904, Heft 4.

tisch gleich; die specifische Wärme des Chlors hingegen ist merklich höher (Strecker l. c.). Man kann aber wohl vermuten, daß es sich bei der specifischen Wärme des Chlors um Unregelmäßigkeiten handelt, die bei sehr kleinen Drucken verschwinden. Da es sich bei der folgenden Berechnung (Dissociation des Chlorwasserstoffs bei Zimmertemperatur) um ungeheuer kleine Drucke handelt, so wollen wir, umso mehr als es sich in jedem Falle nur um eine kleine Korrektion handelt,

$$\Sigma C_s = \beta = 0$$

setzen. Da die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs 22000 beträgt, so wird

$$\log K = \log x^* = -\frac{44000}{4,571 T} + 2,2 + 3,0 - 6,0$$

oder

$$\log x = -\frac{4813}{T} - 0,4;$$

darin bedeutet  $x$  wiederum den (sehr kleinen) Dissociationsgrad.

Nun sind von Dolezalek<sup>1)</sup> sehr sorgfältig die elektromotorischen Kräfte der Chlorknallgaskette gemessen worden und nach bekannten Formeln berechnet sich ihre elektromotorische Kraft

$$\epsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{p^*}{\pi x},$$

worin  $p$  den Partialdruck des Wasserstoffs und des Chlors an den Electroden und  $\pi$  den Partialdruck der Salzsäure über der benutzten Lösung bedeutet. In der erwähnten Arbeit findet sich der Nachweis, daß die elektromotorischen Kräfte im Sinne obiger Formel von dem Partialdrucke der Salzsäure abhängig sind; es genügt daher einen Wert zu berechnen und zwar setzen wir, dem Versuch mit einer sechsfach normalen Salzsäure entsprechend,

$$\pi = 0,52 \text{ mm}, \quad p = 750 \text{ mm}.$$

Da die Versuchstemperatur 30° betrug, so wird

$$\epsilon = 0,0601 \left( \log \frac{750}{\pi} + \frac{4813}{T} + 0,4 \right) = 1,168 \text{ Volt},$$

während Dolezalek den Wert 1,160 Volt angiebt. Die Uebereinstimmung ist vorzüglich und dies Beispiel zeigt zugleich, wie unsere Theorie die Frage nach der Berechnung elektromotorischer

1) Zeitschrift f. physik. Chem. 26 334 (1898).

Kräfte aus Wärmetonungen beantwortet. Die Berechnung nach Helmholtz-Thomson, wonach die chemische Energie einfach gleich der elektrischen gesetzt wird, liefert bekanntlich in diesem Falle viel zu hohe Werte (ca. 1,4 Volt).

Die obigen Beispiele lehren, daß wir ohne merklichen Fehler einerseits

$$Q' = Q_0$$

setzen und andererseits, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, das mit  $T'$  multiplizierte Glied vernachlässigen dürfen. Die numerische Berechnung vereinfacht sich dadurch sehr erheblich: als Beispiel betrachten wir die von Haber und van Oordt<sup>1)</sup> untersuchte

5. Bildung des Ammoniaks, über dessen specifische Wärme wir nur ungenau orientiert sind. Die Bildungswärme des Ammoniaks beträgt pro Mol 12000 Cal. und es wird daher, wenn wir mit Haber ein äquivalentes Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck ins Auge fassen und mit  $x$  den (kleinen) Partialdruck des gebildeten Ammoniaks bezeichnen

$$\log K' = \log \frac{0,75^3 \cdot 0,25}{x^2} = -\frac{24000}{4.571 T} + 3.5 \log T + 6,6 + 2,6 - 6,6$$

oder

$$\log \frac{0,325}{x} = -\frac{2625}{T} + 1,75 \log T + 1,3;$$

hieraus berechnet sich z. B., daß einem Werte von  $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$  eine absolute Temperatur von 893 entspricht, während Haber 1293 dafür bestimmt hat. Jedenfalls lehrt also auch die angenäherte Formel, daß Ammoniak, obwohl es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung bildet, doch schon bei relativ niedrigen Temperaturen fast völlig dissociiert ist. Maßgebend ist dafür das Glied  $1,75 \log T$ , welches in erster Linie die Wärmetonung oder richtiger das Glied  $\frac{Q'}{RT}$  überkompenziert.

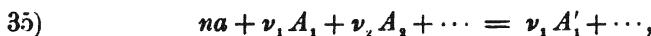
Ueberhaupt möchte ich betonen, daß meines Erachtens die überzeugende Kraft unseres Fundamentaltheorems nicht allein lediglich in der numerischen Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Gleichgewichte zu suchen ist, obwohl dieselbe, wie die obigen Beispiele zeigen dürften, in der That in die Augen springt. Wichtiger scheint mir der Umstand, daß der allgemeine Charakter der Beziehungen zwischen chemischer Energie und

1) Haber l. c. S. 185.

Wärme durch die Formeln, welche aus dem Fundamentaltheorem fließen, sich nach langem Suchen in harmonischer Einfachheit zu enthüllen scheint. Die numerische Auswertung der Coefficienten von  $\log T$  und  $T$  und ferner der Zahlenwert von  $C$  ist, wie schon öfters betont, der weiteren Nachprüfung bedürftig; an dem Bau der Formeln und damit an der Natur der Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und chemischer Affinität würde sich durch eine genauere numerische Bestimmung aber nichts Wesentliches ändern.

#### 4. Heterogene Systeme.

Wie ich schon früher gezeigt habe<sup>1)</sup>), lässt sich die Behandlung heterogener Systeme auf diejenige eines homogenen Systems und auf die Frage des Gleichgewichts der Verdampfung oder der Sublimation zurückführen. Betrachten wir also etwa eine Reaktion nach dem Schema



worin  $\alpha$  eine Molekülgattung bedeutet, die in reinem (festem oder flüssigem) Zustande mit der Gasphase koexistiert, so gilt für letztere, wie oben (S. 23), die Gleichung

$$\ln K' + \frac{Q_o}{RT} - \frac{\Sigma\nu(\alpha + R)}{R} \ln T - \frac{\Sigma\nu\beta}{R} T - (n + \Sigma\nu)(i + \ln R) = 0.$$

Andererseits liefert die mit  $n$  multiplizierte Gleichung (22) für die Koexistenz zwischen gesättigtem Dampf und Bodenkörper

$$\ln p^* + \frac{n\lambda_o}{RT} - \frac{n(\alpha + R)}{R} \ln T - \frac{n(\beta - \beta_o)}{R} T - n(i + \ln R) = 0;$$

wenn wir die beiden obigen Gleichungen von einander subtrahieren, so fällt aus dem ersten, dritten und fünften Gliede alles auf den Bodenkörper bezügliche heraus. Das zweite Glied wird, wie früher, Wärmetönung der Reaktion (35), dividiert durch  $T$ , und für die Berechnung des mit  $T$  multiplizierten Gliedes folgt schließlich, ähnlich wie oben, Gl. (33)

$$\frac{c + \Sigma\nu C_p - \Sigma\nu 3,5}{2T_o},$$

wenn  $c$  die Molekularwärme der Molekülgattung  $\alpha$  im kondensierten Zustande bei einer Temperatur  $T_o$  bedeutet. Selbstverständlich

1) Theoret. Chem., III. Buch Kap. 3.

gelten dieselben Gleichungen, wenn beliebig viele Bodenkörper in festem oder flüssigem, jedoch reinem Zustande koexistieren; dann wird allgemein, analog (31)

$$36) \log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \log T + \frac{\Sigma n \beta_0 + \Sigma \nu \beta}{4,571} T + \Sigma \nu C;$$

darin bedeutet also  $Q_0$  die Wärmetönung der betreffenden Reaktion und es wird

$$37) \quad \Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = \frac{\Sigma n c + \Sigma \nu C_p - \Sigma \nu 3,5}{2T_0},$$

während bei der Berechnung der übrigen Glieder lediglich die Molekülgattungen  $A$ , die nicht zugleich als Bodenkörper vorhanden sind, zu berücksichtigen sind. Beispiele, auf welche Gleichung (36) anwendbar ist, giebt es in sehr großer Anzahl; die Berechnung von  $\beta$  ist allerdings mangels genauer Daten über die spezifische Wärme nur in wenigen Fällen möglich.

1. Dissociation der Metallchlorid-Ammoniakverbindungen. Bei Forcrand<sup>1)</sup> findet sich eine Zusammenstellung der Wärmetönungen, bestimmt bei Zimmertemperatur und bezogen auf konstanten Druck, und der absoluten Temperaturen, bei denen die Spannung den Atmosphärendruck erreicht; wir entnehmen der Tabelle jede dritte Zahl:

	$Q$ cal.	$T$	$\frac{Q'}{T}$
Zn Cl <sub>3</sub> + 6NH <sub>3</sub>	11000	332	33,13
Ca Cl <sub>3</sub> + 4NH <sub>3</sub>	10290	315	32,66
2Ag Cl + 3NH <sub>3</sub>	11580	341	33,96
Pd Cl <sub>3</sub> + 4NH <sub>3</sub>	15560	483	32,22
Li Cl + 2NH <sub>3</sub>	11600	367	31,61
Cu Cl <sub>3</sub> + 6NH <sub>3</sub>	11150	363	30,72

Der Ausdruck  $\frac{Q'}{T}$  ist ziemlich gut konstant und zwar findet dies Forcrand bei allen untersuchten Ammoniakverbindungen bestätigt. Es ist dies eine an die Trouton'sche Regel erinnernde Gesetzmäßigkeit; freilich dürfte im Sinne der nachfolgenden Betrachtungen die Konstanz des Coefficienten auch hier nur auf ein gewisses Temperaturintervall beschränkt sein.

Um Gleichung (36) darauf anzuwenden, setzen wir nach Kopp für die Molekularwärme des festen Chlorammoniums 20,0; für die-

1) Ann. de chimie et de phys. [7] XXVIII (1903) S. 545.

jenige der festen Salzsäure berechnet sich 8,6, sodaß für festes Ammoniak 11,4 übrig bleibt. Setzen wir für die Molekularwärme des gasförmigen Ammoniaks, nach Gleichung (18b) 9,5, so wird

$$Q = Q_0 + 3,5 T - 0,009 T^2$$

und ferner

$$\log p = -\frac{Q_0}{4,571 T} - 1,75 \log T - 0,002 T + 3,3,$$

woraus sich für den Coefficienten  $\frac{Q'}{T}$  berechnet, indem wir  $p = 1$  setzen:

$$\frac{Q'}{T} = 3,5 \frac{290}{T} - 0,009 \frac{(290)^2}{T} + (1,75 \log T - 0,002 T + 3,3) 4,571.$$

Der rechtsstehende Ausdruck liefert für  $T = 290$  den Wert 33,2, für  $T = 358$  den Wert 32,9. Wir erkennen also, daß in der That  $\frac{Q'}{T}$  innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls, der empirischen Regel von Le Chatelier-Forcrand entsprechend, konstant sein muß und zwar stimmt der von uns theoretisch berechnete Wert vollständig mit dem Mittelwert der Zahlen von Forcrand, nämlich 32,83 bei einer mittleren Temperatur von 358 überein.

Allgemein liefert unsere Theorie als Näherungsformel für den Dissociationsdruck  $p$ , indem wir wie oben die Dissociationswärme pro Mol bei konstantem Druck und Zimmertemperatur mit  $Q'$  bezeichnen,

$$\log p = -\frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + C.$$

Da nun die Werte von  $C$  in der Nähe von 3,0 liegen, wird unabhängig von der Natur der betreffenden Substanz der Ausdruck

$$\begin{aligned}\frac{Q'}{T} &= 29,7 \quad \text{für } T = 100 \\ &= 33,6 \quad " \quad T = 300 \\ &= 35,3 \quad " \quad T = 500 \\ &= 37,7 \quad " \quad T = 1000.\end{aligned}$$

Man erkennt deutlich hieraus die Regel von Le Chatelier-Forcrand, wonach der Wert des Ausdrückes  $\frac{Q'}{T}$  für die verschiedensten Gase in der Gegend von 33 liegt, jedoch mit dem Unterschiede, daß

der bisher rein empirische Coefficient ca. 33 eine einfache Bedeutung gewonnen hat und daß die Gültigkeit der Regel auf ein mittleres, allerdings ziemlich weites Temperaturintervall beschränkt wird. Für Calciumkarbonat beträgt der Quotient denn auch, im Widerspruch mit obiger Regel und im Einklang mit unserer Theorie 38,6 (s. w. u.).

2. Dissociation des Ammoniumhydrosulfids. Wir berechnen hier die Molekularwärme dieser Substanz nach Kopp für  $T = 300$  zu 19,1 und setzen andererseits die Molekularwärme von Ammoniak 9,5, von Schwefelwasserstoff 8,5. Die Dissociationswärme bei konstantem Druck beträgt für Zimmertemperatur 22800, sodaß wir erhalten

$$Q' = 21900 + 7,0 T - 0,013 T^2.$$

Bezeichnen wir mit  $P$  den Dissociationsdruck, so wird

$$\frac{1}{2} \log K = \log \frac{P}{2} = -\frac{2396}{T} + 1,75 \log T - 0,0014 T + 3,15;$$

bei  $T = 298,1$  wird der Dissociationsdruck 0,661 Atm.; aus obiger Gleichung berechnet sich dafür die Temperatur 318. Rechnen wir mit der Näherungsgleichung

$$\log \frac{P}{2} = -\frac{11400}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,15,$$

so berechnet sich eine Temperatur von 312. Da die Bestimmung des Coeffizienten von  $T$ , wie schon öfters erwähnt, ziemlich unsicher ist und da die in der Handhabung sehr viel bequemere Näherungsformel, die wir aus Gleichung (36) erhalten, indem wir

$$Q_0 = Q' \text{ und } \Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = 0$$

setzen, nur wenig verschiedene Werte liefert, so wollen wir die folgenden Beispiele danach berechnen.

3. Dissociation des Calciumcarbonats. Der Dissociationsdruck  $p$  der Kohlensäure folgt hier

$$\log p = -\frac{42500}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,2;$$

für  $p = 1$  berechnet sich daraus eine Temperatur von 1091, während Le Chatelier 1100 und neuerdings Brill<sup>1)</sup> 1098 fand.

4. Dampfspannung von Natriumphosphat. Frowein<sup>2)</sup> findet für die Dampfspannung des Salzes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  bei

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 45 (1905) 275.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1 S. 362 (1867).

$T = 283,8$  die Dampfspannung zu  $0,00842$  Atm.; die Hydrationswärme ist, in Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Werten, berechnet aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur  $2244$  und die Dissociationswärme  $2244 + 10586 = 12830$ . Es wird also

$$\log p = -\frac{12830}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,7,$$

woraus sich für den obigen Druck eine Temperatur von  $279^\circ$  (anstatt  $284$ ) berechnet. Da auf dem Gebiete der Dissociation kristallwasserhaltiger Salze sehr viele und genaue Messungen vorliegen, so würde eine Untersuchung der specifischen Wärmen der in Betracht kommenden Salze behufs Prüfung der genaueren Formel (36) sehr erwünscht sein.

## 5. Bestimmung der Stabilität chemischer Verbindungen.

Die Frage, ob bei gegebenen Versuchsbedingungen eine chemische Verbindung sich in merklichen Mengen bilden kann, ist identisch mit derjenigen nach ihrer Stabilität. Diese Frage läßt sich aus den hier abgeleiteten Formeln mit Hilfe der Wärmetonungen beantworten; da nun in der Regel bei bestimmten Versuchsbedingungen die chemischen Verbindungen entweder sehr stabil oder sehr instabil sind, indem, zumal bei niedrigen Temperaturen, bekanntlich chemische Gleichgewichte, bei denen sämtliche Komponenten in merklichen Konzentrationen koexistieren, immerhin zu den Ausnahmen gehören, so werden unsere Formeln selbst in der angenäherten Form meist eine hinreichend bestimmte Antwort geben können. Wir sahen oben schon, daß z. B. Ammoniak, das unter Volumverdoppelung bei konstantem Druck dissociiert, trotz seiner nicht unbeträchtlichen Verbindungswärme schon bei mäßig gesteigerten Temperaturen instabil ist. Ozon muß, weil es eine negative Bildungswärme besitzt und ebenfalls unter Volumzunahme dissociiert, bei niederen Temperaturen gänzlich instabil sein und erst bei sehr hohen Temperaturen in merklicher Menge neben gewöhnlichem Sauerstoff koexistieren können. Die Halogenwasserstoffsäuren dissociieren ohne Volumänderung; hier entspricht demgemäß einer merklichen Bildungswärme auch, wenigstens bei niederen Temperaturen, eine weitgehende Stabilität ( $HCl, HBr$ ); Jodwasserstoff hingegen, das sich aus seinen Komponenten im Gaszustande ohne merkliche Wärmetonung bildet, gelangt schon bei

niederer Temperaturen in das Gebiet eines ausgesprochenen Gleichgewichts. — Offenbar liegt die Aufgabe vor, die gesamte Chemie vom Standpunkte der Thermochemie neu zu bearbeiten.

Mancherlei Aufschlüsse dürften insbesondere auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen zu erwarten sein, woselbst die Stabilitätsfragen bekanntlich bisher fast gänzlich im Dunkel sich befanden. Da Dank der Bestimmungen der Verbrennungswärme die Thermochemie der organischen Verbindungen sehr genau bekannt ist, so scheint eine eingehende Untersuchung der Stabilitätsfragen ermöglicht.

Um nur einige Beispiele zu erwähnen, so sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Bildung gasförmigen Aethylacetats und Wassers aus Alkoholdampf und Essigsäuredampf ohne erhebliche Wärmetönung erfolgt. Es muß sich daher, da die Reaktion ohne Volumänderung vor sich geht, analog wie beim Jodwasserstoff ein Gleichgewicht herstellen, an welchem sämtliche Komponenten in merklichen Konzentrationen teilnehmen. Da die Dampfspannungen der vier Substanzen nicht gar zu sehr verschieden sind, so müssen wir dies Gleichgewicht auch im flüssigen Gemische wiederfinden; dies ist aber bekanntlich der klassische, von Berthelot untersuchte Fall eines chemischen Gleichgewichts.

Für die Bildung von Acetylen aus Kohle und Wasserstoff erhalten wir die Gleichung

$$(a) \quad \log \frac{[H_2]}{[C_6H_6]} = \frac{11610}{T} - 0,8,$$

für diejenige des Benzols entsprechend

$$(b) \quad \log \frac{[H_2]^2}{[C_6H_6]} = \frac{3740}{T} + 3,5 \log T + 3,5.$$

Erst bei sehr hohen Temperaturen nimmt in Gleichung (a) die rechte Seite den Wert z. B. 3,0 an, d. h., erst dann wird neben Wasserstoff von Atmosphärendruck 0,1 Volumprozent Acetylen beständig. Dies entspricht offenbar der bekannten Bildung von Acetylen, wenn ein Kohlenlichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt wird. Benzoldampf besitzt hingegen neben Wasserstoff und festem Kohlenstoff überhaupt „keine merkliche Existenzberechtigung“.

Multiplizieren wir Gleichung (a) mit 3 und subtrahieren davon (b), so wird

$$\log \frac{[C_6H_6]}{[C_6H_6]^2} = \frac{31100}{T} - 3,5 \log T - 5,9;$$

diese Gleichung lehrt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, daß Acetylen, extrem hohe Temperaturen ausgenommen, zu Benzol sich zu polymerisieren vermag.

Gerade das so überaus reichhaltige Gebiet des Gleichgewichts von Kohlenstoff, Wasserstoff und den verschiedenen Kohlenwasserstoffen dürfte ein reiches Anwendungsgebiet unserer Theorie zu liefern geeignet sein.

## 6. Sublimationsgleichgewicht.

Für die Dampfdruckkurve eines festen Körpers fanden wir früher die Gleichungen

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{(\beta - \beta_0)}{R} T + i + \ln R.$$

Da bei gewöhnlichen Temperaturen die Molekularwärmes des Dampfes und des festen Körpers nicht sehr verschieden sind, so können wir als Näherungsgleichung aufstellen

$$\log p = -\frac{\lambda}{4,571 T} + 1,75 \log T + C,$$

worin  $\lambda$  die Sublimationswärme bei gewöhnlichen Temperaturen bedeutet. Dann wird, genau wie S. 31 für Temperaturen von 300—500° und für  $p = 1$  Atm.

$$\frac{\lambda}{T} = 33-35;$$

dies ist aber nichts anderes als die von Forcrand (l. c.) mit vielen Beispielen belegte Regel, wonach obiger Quotient ca. 33 beträgt<sup>1)</sup>, wenn man für  $T$  diejenige Temperatur einführt, für welche der Sublimationsdruck gleich dem Atmosphärendruck wird. Wir erkennen aber zugleich, daß die Gültigkeit dieser Regel, ähnlich wie oben, an ein gewisses Temperaturintervall gebunden und ferner auf Substanzen beschränkt ist, die nicht etwa abnorm große oder abnorm kleine Werte von  $C$  besitzen.

1) Forcrand findet mehrfach kleinere Werte (28—30), doch ist zu berücksichtigen, daß er meistens die Sublimationswärme aus der Summe von Verdampfungswärme beim Siedepunkt und Schmelzwärme beim Schmelzpunkt berechnet und für  $T$  die Siedetemperatur einführt, wodurch notwendig kleinere Werte als  $\frac{\lambda}{T}$  resultieren müssen.

### 7. Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt.

Wir fanden früher für die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit

$$(38) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{(\beta - \beta_0)}{R} T + i + \ln R,$$

und für diejenige eines festen Körpers

$$(39) \quad \ln p' = -\frac{\lambda'_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{(\beta - \beta'_0)}{R} T + i + \ln R;$$

der Schnittpunkt beider Kurven, d. h. die Bedingung

$$(40) \quad T^* = \frac{\lambda'_0 - \lambda_0}{\beta_0 - \beta'_0},$$

liefert den Schmelzpunkt.

Nun ist ferner

$$\lambda = \lambda_0 + 3,5 T + (\beta - \beta_0) T^*, \quad \lambda' = \lambda'_0 + 3,5 T + (\beta - \beta'_0) T^*$$

oder, wenn wir mit  $\sigma$  die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt bezeichnen

$$(41) \quad \sigma = \lambda' - \lambda = \lambda'_0 - \lambda_0 + (\beta_0 - \beta'_0) T^*$$

und somit wird aus (40) und (41)

$$(42) \quad T^* = \frac{\sigma}{2(\beta_0 - \beta'_0)}.$$

Ferner ist (vergl. Gl. 6a)

$$c_0 = \alpha + \beta_0 T_0; \quad c'_0 = \alpha + \beta'_0 T_0,$$

worin  $c_0$  und  $c'_0$  die Molekularwärme beim Schmelzpunkt bezeichnen, und somit erhalten wir schließlich

$$(43) \quad T_0 = \frac{\sigma}{c_0 - c'_0}.$$

Es muß also, da  $\sigma$  stets  $> 0$ , die specifische Wärme der Flüssigkeit bei allen Temperaturen größer als diejenige des festen Körpers sein, z. B. auch beim Schmelzpunkt, auf welch letzteren Fall Tamman<sup>1)</sup> schon hingewiesen hat. Auch die Gleichung (43)

1) Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903. S. 42 ff. — Es sei hier auch noch hervorgehoben, daß erst durch Tamman's Forschungen die Berechtigung erwiesen erscheint, die Dampfspannungskurven von flüssigen bez. amorphen Körpern bis zum absoluten Nullpunkt zu verlängern.

hat Tammann bereits empirisch aufgestellt. Sie stimmt in einzelnen Fällen ziemlich gut (vergl. die Tabelle bei Tammann S. 45), scheint aber in anderen völlig zu versagen. Offenbar müssen eben die höheren Glieder mit  $T^*$  etc. in Gleichung (38) berücksichtigt werden. Tammann zog aus Gl. (43) den gewiß naheliegenden Schluß, daß beim absoluten Nullpunkt häufig die Schmelzwärme verschwindet; wir finden hingegen (vergl. 40 und 42)

$$\lambda'_o - \lambda_o = \frac{\sigma}{2}.$$

In ganz ähnlicher Weise bekommen wir für den Dampfdruck zweier verschiedener Modifikationen einer Substanz die Gleichungen

$$(44) \quad \ln p' = -\frac{\lambda'_o}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta'_o}{R} T + C,$$

$$(45) \quad \ln p'' = -\frac{\lambda''_o}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta''_o}{R} T + C;$$

die Bedingung

$$\ln p' = \ln p''$$

liefert auch hier den Punkt, woselbst die beiden Modificationen im Gleichgewichte sich befinden. Da in der Regel die Umwandlungswärmen klein sind, so fallen die spezifischen Wärmen umso mehr ins Gewicht und ich möchte daher, z. B. was die interessante Frage der Umwandlungspunkte der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs anlangt, erst dann die Benutzung obiger bez. durch die höheren Glieder erweiterter Formeln für zulässig halten, wenn genauere Bestimmungen über den Verlauf der spezifischen Wärme, besonders auch bei sehr niedrigen Temperaturen, vorliegen werden. Selbst der Satz, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation bei allen Temperaturen die größere spezifische Wärme besitzt, der sich aus den Gleichungen (38) und (39) bez. (44) und (45) ergibt, kann durch die Glieder mit höheren Potenzen von  $T$  in Frage gestellt werden.

Für eine beliebige Reaktion zwischen lauter festen oder flüssigen Substanzen folgt schließlich nach S. 6 und 7

$$(46) \quad Q = Q_o + \beta T^*, \quad A = Q_o - \beta T^*$$

und somit für die Umwandlungstemperatur

$$T^*_o = \frac{Q_o}{\beta}.$$

### 8. Die physikalischen Gemische.

Ich erwähnte schon oben, daß das in dieser Abhandlung aufgestellte Wärmethorem keineswegs ausschließlich auf die chemischen Verbindungen beschränkt ist; es ist z. B. auch ohne weiteres auf die physikalischen Gemische verschiedener Substanzen zu übertragen. Ohne hier auf Einzelheiten eingehen zu wollen, sei der allgemeine Gang der Ueberlegungen, die hier anzustellen sein dürften, angedeutet.

Bilden wir aus zwei Flüssigkeiten ein drittes homogenes Gemisch, und bezeichnen wir die Dampfdrucke der beiden reinen Flüssigkeiten mit  $p_1$  und  $p_2$ , diejenigen im Gemisch mit  $\pi_1$  und  $\pi_2$ , und bezeichnen wir ferner die Mischungswärme eines Gemisches aus  $x$ -Molen der ersten und  $y$ -Molen der zweiten Substanz mit  $F(x, y)$ , so liefert unser Fundamentaltheorem für kleine Werthe von  $T$  sofort die Gleichung

$$RT \ln \frac{p_1}{\pi_1} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}; \quad RT \ln \frac{p_2}{\pi_2} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}.$$

Die weitere Behandlung dieser Gleichungen führt dann leicht zur allgemeinen Lösung der Aufgabe, die Dampfdrucke  $\pi_1$  und  $\pi_2$  eines Gemisches aus den Werten von  $C$  und  $\lambda_0$  für die einzelnen Bestandteile und aus der Mischungswärme zu berechnen.

Da Gl. (46) ohne Weiteres auf diesen Fall anwendbar ist, so folgt als einfache Bedingung einer „idealen concentrirten Lösung“

$$\beta = 0,$$

die für die Wasser-Schwefelsäuregemische in der That zutrifft<sup>1)</sup>.

Die Bedingung ferner, daß zwei Gemische der gleichen Komponenten, aber von verschiedener Zusammensetzung, dieselben Dampfdrucke liefern, führt zur Theorie der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten. Der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der einen Komponente eines Gemisches mit der Dampfdruckkurve der selben Komponente im krystallisierten Zustande liefert das Gleichgewicht der Löslichkeit. Der Fall, daß eine Komponente im großen Ueberschuß vorhanden ist, führt dann zur Theorie der verdünnten Lösungen und insbesondere der Verteilung einer Substanz zwischen Lösungsmittel und Gasraum oder auch zwischen

---

1) Nernst, Wied. Ann. 53 (1894) S. 64.

zwei Lösungsmitteln. In allen diesen Fällen sind die betreffenden Erscheinungen eindeutig bestimmt durch die chemischen Konstanten  $C$  der einzelnen Komponenten und durch die Wärmeerscheinungen bei einer einzigen Temperatur, die dann mit Hülfe der spezifischen Wärmen für alle Temperaturen gegeben sind.

In experimenteller Hinsicht wird also auch hier das Studium der spezifischen Wärmen die dringlichste Aufgabe bilden.

---

Fassen wir das Ergebnis unserer Betrachtungen zum Schluß kurz zusammen, so läßt sich sagen, daß das Endziel der Thermochemie, nämlich die exakte Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen, erreichbar erscheint, wenn man eine neue Hypothese zur Hülfe nimmt, nach welcher die Kurven der freien und der gesamten Energie chemischer Reaktionen zwischen lauter festen oder flüssigen Körpern sich beim absoluten Nullpunkt der Temperatur tangieren.

Wenn eine exakte Prüfung der Formeln, zu welchen man mit Hülfe obiger Hypothese gelangt, auch zur Zeit mangels hinreichender Daten über die spezifische Wärme bei niedrigen Temperaturen nicht möglich ist, so haben doch schon die in dieser Arbeit entwickelten Näherungsformeln sich in weitem Umfange an der Erfahrung prüfen lassen. Die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Affinität scheinen in den wesentlichsten Zügen klar gelegt zu sein.

---

40 W. Nernst, über die Berechnung chemischer Gleichgewichte etc.

